

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-102048

(43)Date of publication of application : 13.04.2001

---

(51)Int.Cl.	H01M 4/02
	H01M 4/04
	H01M 4/58

---

(21)Application number : 11-275381

(71)Applicant : SAMSUNG YOKOHAMA RESEARCH  
INSTITUTE CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1999

(72)Inventor : MATSUBARA KEIKO  
TSUNO TOSHIAKI  
YOON SANG-YOUNG

---

**(54) METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM  
SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a material employed in the negative electrode having a higher charge/discharge capacity, a higher charge/discharge efficiency, flatness of discharge curve, a good cycling property between charge and discharge and a higher filling density.

**SOLUTION:** A lithium secondary battery comprises a carbon material capable of occluding and releasing lithium free and an amorphous metal compound containing metal capable of alloying with lithium.

---

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3103357

[Date of registration] 25.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-102048

(P2001-102048A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 0 3
	4/04		A 5 H 0 1 4
	4/58		

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-275381

(22) 出願日 平成11年9月28日 (1999.9.28)

(71) 出願人 598045058

株式会社サムスン横浜研究所

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7

(72) 発明者 松原 恵子

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン横浜研究所内

(72) 発明者 津野 利章

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン横浜研究所内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の負極材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 充放電容量が大きく、充放電効率が高く、放電カーブが平坦であり、充放電サイクル特性に優れ、充填密度が高い負極材料を提供する。

【解決手段】 リチウムの吸蔵、放出が自在な炭素材料と、リチウムとの合金化が可能な金属よりなる非晶質な金属化合物とを含んでなる造粒体からなることを特徴とするリチウム二次電池用の負極材料を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムの吸蔵、放出が自在な炭素材料と、リチウムとの合金化が可能な金属よりなる非晶質な金属化合物とを含んでなる造粒体からなることを特徴とするリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項2】 前記非晶質な金属化合物が前記造粒体の表面の少なくとも一部を被覆していることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項3】 前記非晶質な金属化合物が前記造粒体の内部に含まれていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項4】 前記造粒体の平均粒径が $6\sim 40\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項5】 前記金属化合物は、Sn、Ag、Fe、Pd、Pb、Al、Si、In、Ni、Cu、Co、Zn、Cdのうちの1種または2種以上の金属を含んでなることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項6】 前記金属化合物は、少なくとも $\text{SnO}_2$ または $\text{SnO}$ のいずれか一方若しくは両方を含んでなることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項7】 請求項1ないし請求項6のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料を具備してなることを特徴とするリチウム二次電池用の電極。

【請求項8】 請求項1ないし請求項6のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料を具備してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項9】 炭素材料に脂肪酸金属塩を添加しつつこれらを造粒することにより、前記炭素材料と前記脂肪酸金属塩とからなる造粒前駆体を形成し、この造粒前駆体を熱処理して前記脂肪酸金属塩を非晶質な金属化合物とすることにより、前記炭素材料と前記金属化合物を含んでなる造粒体を得ることを特徴とするリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項10】 炭素材料に脂肪酸金属塩の水溶液を添加しつつこれらを造粒することにより、前記造粒前駆体を形成することを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項11】 前記炭素材料の平均粒径が $3\sim 20\mu\text{m}$ の範囲であり、前記造粒体の平均粒径が $6\sim 40\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項12】 前記脂肪酸金属塩は、Sn、Ag、Fe、Pd、Pb、Al、Si、In、Ni、Cu、Co、Zn、Cdのうちの1種または2種以上の金属を含むものであることを特徴とする請求項9または請求項10に記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項13】 前記脂肪酸金属塩が酢酸スズであるこ

とを特徴とする請求項9ないし請求項12のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項14】 前記金属化合物は、少なくとも $\text{SnO}_2$ または $\text{SnO}$ のいずれか一方または両方を含んでなることを特徴とする請求項9ないし請求項13のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項15】 前記熱処理の熱処理温度が、 $250^\circ\text{C}$ 以上 $800^\circ\text{C}$ 以下の範囲であることを特徴とする請求項13に記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用の負極材料及び電極及びリチウム二次電池及び負極材料の製造方法に関するものであり、特に、金属化合物と炭素材料粉末を含んでなる造粒体から構成された負極材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】小型軽量化及び高性能化が進んでいる携帯電子機器のニーズに応えるため、リチウム二次電池の高容量化が急務となっている。ところで、リチウム二次電池の負極活物質の一つである黒鉛は $372\text{mAh/g}$ の理論放電容量を有するが、これよりも高容量な負極活物質を得るためには、黒鉛とは全く別の材料、あるいは黒鉛を核とした複合材料の開発を進める必要がある。黒鉛に代わる負極活物質としては従来からスズ化合物が検討されている。このスズ化合物は、含有するスズがリチウムと合金を形成し、黒鉛よりも大きな放電容量が得られることが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしスズ化合物は黒鉛と比較して、初期の充放電効率が低く、放電カーブが平坦でなく、充放電サイクル特性が劣るという欠点があり、現在のところリチウム二次電池の負極活物質として広く用いられるまでには至っていない。このような欠点を有しているにも係わらず、スズ化合物が注目されているのは、スズ化合物が黒鉛よりも極めて大きな充放電容量を有しているためで、このスズ化合物と従来の黒鉛等の炭素材料とを複合化させることができれば、いままでにない極めて優れた負極活物質が得られることが期待されているからである。

【0004】従来から黒鉛とスズ化合物を複合させてなる負極材料が提案されているが、この負極材料が銅箔に塗布されてなる電極は、黒鉛が鱗片状であるために負極材料を高密度に塗布できる反面、電解液の浸透性が極端に低下するため、充放電反応を円滑に進めることができないという問題があった。

【0005】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、充放電容量が大きく、充放電効率が高く、放電カーブが平坦であり、充放電サイクル特性に優れ、充

填密度が高い負極材料及びその製造方法を提供し、またこのような負極材料を具備してなる電極及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、リチウムの吸蔵、放出が自在な炭素材料と、リチウムとの合金化が可能な金属よりなる非晶質な金属化合物とを含んでなる造粒体からなることを特徴とする。前記の非晶質な金属化合物は、前記造粒体の表面の少なくとも一部を被覆していることが好ましい。また、前記の非晶質な金属化合物は、前記造粒体の内部に含まれていることがより好ましい。また、前記造粒体の平均粒径は、 $6\sim40\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。また、前記造粒体に、結着材が混合されていても良い。

【0007】本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、先に記載の負極材料であって、前記金属化合物が、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ のうちの1種または2種以上のリチウムとの合金化が可能な金属を含んでなるものであることを特徴とする。前記の金属化合物の具体例として、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}_2$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PdO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{InO}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiMoO}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 等を挙げることができる。特に、前記金属化合物が、少なくとも $\text{SnO}_2$ または $\text{SnO}$ のいずれか一方若しくは両方を含むものであることが好ましい。

【0008】また、前記金属化合物は、脂肪酸金属塩を熱処理して得られたものであることが好ましい。係る脂肪酸金属塩は、ギ酸金属塩、酢酸金属塩、プロピオン酸金属塩等の水溶性の脂肪酸金属塩であることが好ましい。この中でも酢酸金属塩は、熱的にも安定で水溶性が高い点で好ましい。特に好ましい脂肪酸金属塩としては、酢酸スズ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sn}$ )が挙げられる。

【0009】また本発明のリチウム二次電池に電極は、先に記載のリチウム二次電池用の負極材料を具備してなることを特徴とする。係る電極は、この負極材料と黒鉛等の導電助材と結着材とが含まれてなる負極合材を所定の形状に成形したものであるも良く、前記の負極合材を銅箔等の集電体に塗布したものであるも良い。

【0010】そして、本発明のリチウム二次電池は、先に記載のリチウム二次電池用の負極材料を具備してなることを特徴とする。係るリチウム二次電池は、正極電極と、電解液と、セパレータと、前記の負極材料を具備してなる負極電極(電極)とからなるもので、円筒形、角形、コイン型、あるいはシート型等の種々の形状からな

る。

【0011】正極電極は、正極活物質と炭素材料からなる導電助材と結着材よりなる正極合材を具備してなるものである。正極活物質としては、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}$ 、 $\text{MoS}$ 等のリチウムを吸蔵、放出が可能な化合物を挙げることができる。またセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系多孔質フィルムを用いることができる。

【0012】電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただし $x$ 、 $y$ は自然数)、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 等のリチウム塩からなる電解質の1種または2種以上を混合させたものを溶解したものをを用いることができる。

【0013】本発明のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法は、炭素材料に脂肪酸金属塩を添加しつつこれらを造粒することにより、前記炭素材料と前記脂肪酸金属塩とからなる造粒前駆体を形成し、この造粒前駆体を熱処理して前記脂肪酸金属塩を非晶質な金属化合物とすることにより、前記炭素材料と前記金属化合物を含んでなる造粒体を得ることを特徴とする。特に、炭素材料に脂肪酸金属塩の水溶液を添加しつつこれらを造粒することにより、前記造粒前駆体を形成することが好ましい。また、前記造粒前駆体を形成する際に、結着材を混合して前記造粒前駆体を形成してもよい。

【0014】また本発明のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法は、先に記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法であって、前記炭素材料の平均粒径が $3\sim20\mu\text{m}$ の範囲であり、前記造粒体の平均粒径が $6\sim40\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする。

【0015】また本発明のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法は、先に記載のリチウム二次電池用の負極

材料の製造方法であって、前記脂肪酸金属塩が、Sn、Ag、Fe、Pd、Pb、Al、Si、In、Ni、Cu、Co、Zn、Cdのうちの1種または2種以上のリチウムとの合金化が可能な金属を含むものであることを特徴とする。また、係る脂肪酸金属塩は、ギ酸金属塩、酢酸金属塩、プロピオン酸金属塩等の水溶性の脂肪酸金属塩であることが好ましい。この中でも酢酸金属塩は、熱的にも安定で水溶性が高い点で好ましい。脂肪酸金属塩の具体例としては、 $(C_nH_{2n+1}COO)_mM$ の組成式で表されるものが好ましい。但し、上記組成式中の組成比を示すnは0～2の範囲であり、mは1～4の範囲であり、MはSn、Ag、Fe、Pd、Pb、Al、Si、In、Ni、Cu、Co、Zn、Cdのうちの1種または2種以上の元素である。特に好ましい脂肪酸金属塩としては、酢酸スズ $((CH_3COO)_2Sn)$ が挙げられる。

【0016】また本発明のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法は、先に記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法であって、前記金属化合物が、少なくとも $SnO_2$ または $SnO$ のいずれか一方または両方を含んでなることを特徴とする。

【0017】また本発明のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法では、脂肪酸金属塩として酢酸スズを用いた場合、前記熱処理の熱処理温度を250℃以上800℃以下の範囲とすることが好ましい。

【0018】また上記の熱処理は、不活性ガス雰囲気中、若しくは真空雰囲気中にて行うことが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態であるリチウム二次電池を図面を参照して説明する。なお、本発明のリチウム二次電池は、以下の図面に示す形態に限られるものではない。図1には本発明の実施形態であるリチウム二次電池1を示す。このリチウム二次電池1は円筒型と呼ばれるもので、本発明に係るシート状の負極電極2（電極）と、シート状の正極電極3と、これら負極電極2と正極電極3との間に配置されたセパレータ4と、主として負極電極2、正極電極3及びセパレータ4に含浸されている電解液と、円筒状の電池容器5と、電池容器5を封口する封口部材6とを主体として構成されている。そしてこのリチウム二次電池1は、負極電極2と正極電極3とセパレータ4とが重ね合わされ、これらがスパイラル状に巻回された状態で電池容器5に収納されて構成されている。

【0020】本発明に係る負極電極2（電極）は、負極材料を含む負極合材が銅箔等の集電体に塗布されてなるものである。負極合材は、負極活物質である本発明に係る負極材料と、黒鉛等の導電助材と、これらの負極材料と導電助材とを結着する例えばポリフッ化ビニリデン等の結着材を少なくとも含んでなるものである。

【0021】本発明に係る負極材料は、リチウムの吸

蔵、放出が自在な炭素材料と、リチウムとの合金化が可能な金属よりなる非晶質な金属化合物とを含んでなる造粒体からなるものである。金属化合物は、造粒体の表面の少なくとも一部を被覆している。また、この金属化合物は造粒体の内部にも含まれている。

【0022】負極材料を構成する炭素材料は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出させるものであれば良く、例えば、天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、非晶質炭素等のいずれか1種、または、これらの2種以上を混合したものでよい。炭素材料と金属化合物からなる造粒体の平均粒径は、6μm以上40μm以下の範囲であることが好ましく、8μm以上25μm以下の範囲であることがより好ましい。また造粒体の形状は塊状であるが、特に略球体状であることが好ましい。上記の負極材料を用いることにより、電解液の浸透性を損なうことなく負極材料が集電体に高密度に塗布された負極電極を得ることができ、リチウム二次電池の充放電容量を高くできるとともに充放電反応を円滑に進行させることができる。

【0023】金属化合物は、Sn、Ag、Fe、Pd、Pb、Al、Si、In、Ni、Cu、Co、Zn、Cdのうちの1種または2種以上のリチウムとの合金化が可能な金属を含んでなるものであり、スズ化合物であることが好ましく、 $SnO_2$ または $SnO$ のいずれか一方若しくは両方を含んでなることがより好ましい。

【0024】スズ化合物である $SnO_2$ および／または $SnO$ は、リチウムと合金を形成しやすいスズ（Sn）を含むもので、炭素材料よりも高い充放電容量を有する。このスズ化合物を単独で用いても高い充放電容量を有する負極材料が得られるが、このスズ化合物を炭素材料と共に造粒体に形成すると、スズ化合物の長所と炭素材料の長所を併せ持った負極材料を構成できる。即ち、スズ化合物により高い充放電容量が得られるのと同時に、炭素材料により高い充放電効率や高いサイクル特性や平坦な放電カーブといった優れた特性が得られる。

【0025】このスズ化合物（金属化合物）は、脂肪酸金属塩を熱処理して得られたものであり、特に、ギ酸金属塩、酢酸金属塩、プロピオン酸金属塩等といった水溶性の脂肪酸金属塩から得られたものが好ましく、酢酸スズ $((CH_3COO)_2Sn)$ から得られたものが特に好ましい。このような脂肪酸金属塩を熱処理することにより、非晶質の金属化合物を得ることができる。

【0026】金属化合物が $SnO_2$ 及び／または $SnO$ （スズ化合物）である場合、負極材料における金属化合物と炭素材料との重量比率は、負極材料中の金属化合物の含有量が30重量%以下であることが好ましく、5重量%以上20重量%以下であることがより好ましい。金属化合物（スズ化合物； $SnO_2$ 及び／または $SnO$ ）の含有量が30重量%を越えると、負極材料の充放電効率とサイクル特性が低下してしまうので好ましくない。

【0027】正極電極3は、正極材料を含む正極合材が

アルミニウム箔等の集電体に塗布されてなるものである。正極合材は、正極活物質である正極材料と、黒鉛等の導電助材と、これらの正極材料と導電助材とを結着する例えばポリフッ化ビニリデン等の結着材とからなる。正極活物質としては、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}$ 、 $\text{MoS}$ 等のリチウムを吸蔵、放出が可能な化合物を挙げることができる。

【0028】またセパレータ4としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系多孔質フィルムを用いることができる。

【0029】電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ベンズニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ただしx、yは自然数）、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 等のリチウム塩からなる電解質の1種または2種以上を混合させたものを溶解したものをを用いることができる。

【0030】また上記の電解液に代えて高分子固体電解質を用いても良く、この場合はリチウムイオンに対するイオン導電性の高い高分子を使用することが好ましく、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン等を用いることができ、またこれらの高分子に、上記の溶媒と溶質を添加してゲル状にしたものをを用いることもできる。

【0031】次に、本発明の負極材料の製造方法を説明する。本発明の負極材料の製造方法は、炭素材料に脂肪酸金属塩を添加しつつこれらを造粒することにより、前記脂肪酸金属塩と炭素材料とからなる造粒前駆体を形成し、この造粒前駆体を熱処理して前記脂肪酸金属塩を非晶質な金属化合物とすることにより、前記炭素材料粉末と前記金属化合物を含んでなる造粒体を得るというものである。特に、脂肪酸金属塩の水溶液を炭素材料に添加して造粒前駆体を形成すると、脂肪酸金属塩を均一に添

加できるので好ましい。

【0032】この製造方法で用いる脂肪酸金属塩は、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ のうちの1種または2種以上のリチウムとの合金化が可能な金属を含むもので、特にギ酸金属塩、酢酸金属塩、プロピオン酸金属塩等の水溶性の脂肪酸金属塩が好ましい。この中でも酢酸金属塩は熱的にも安定で水溶性が高い点で最も好ましい。脂肪酸金属塩の具体例としては、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_m\text{M}$ の組成式で表されるものが好ましい。但し、上記組成式中の組成比を示すnは0～2の範囲であり、mは1～4の範囲であり、Mは $\text{Sn}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ のうちの1種または2種以上の元素である。このなかでも特に酢酸スズが好ましい。

【0033】また、炭素材料としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出させるものであれば良く、例えば、天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、非晶質炭素等のいずれか1種、またはこれらの2種以上を混合したものでもよい。この炭素材料は、平均粒径が3～20 $\mu\text{m}$ のものをを用いることが好ましい。

【0034】上記の脂肪酸金属塩の水溶液を炭素材料に添加させつつこれらを造粒する手段の一つとして、脂肪酸金属塩の水溶液中に炭素材料を投入して混合物を得、この混合物をメカノケミカル的に造粒して造粒前駆体を得る方法を用いることができる。混合物をメカノケミカル的に造粒する手段の具体例としては、混合物にせん断力を加えて炭素材料表面に脂肪酸金属塩を付着させつつ造粒するいわゆるメカノフュージョン法を用いることができる。

【0035】また、脂肪酸金属塩の水溶液を炭素材料に添加させつつこれらを造粒する手段の別の例として、炭素材料に脂肪酸金属塩の水溶液を噴霧し、水分を蒸発させて脂肪酸金属塩を炭素材料の表面に析出させると共に、これを造粒することで造粒前駆体を得る方法を用いることもできる。

【0036】脂肪酸金属塩として酢酸スズを用いる場合には、酢酸スズと炭素材料との混合比率を、酢酸スズの含有量（添加量）で50重量%以下とすることが好ましく、10重量%以上40重量%以下とすることがより好ましい。酢酸スズの含有量（添加量）が50重量%を越えると、負極材料におけるスズ化合物の含有量が過大となり、負極材料の充放電効率とサイクル特性とが低下してしまうので好ましくない。また造粒体は、平均粒径を6 $\mu\text{m}$ 以上40 $\mu\text{m}$ 以下の範囲とすることが好ましく、8 $\mu\text{m}$ 以上25 $\mu\text{m}$ 以下の範囲とすることがより好ましい。また、造粒体の形状は略球状とすることが好ましい。平均粒径が6 $\mu\text{m}$ 未満だと、充填率が低くなるとともに、充放電を繰り返すうちに集電体からの剥がれが起きやすくなるので好ましくなく、平均粒径が40 $\mu\text{m}$ を

越えると、造粒体が球状になりにくくなるとともに集電体との密着性が低下するので好ましくない。

【0037】次に、上記のようにして脂肪酸金属塩を含む造粒前駆体を熱処理し、脂肪酸金属塩を熱分解して金属化合物とする。脂肪酸金属塩として例えば酢酸スズを用いる場合には、金属化合物として非晶質な $\text{SnO}_2$ 及び $\text{SnO}$ を含むスズ化合物が形成される。

【0038】脂肪酸金属塩として酢酸スズを用いる場合には、熱処理の際の熱処理温度を $250^\circ\text{C}$ 以上 $800^\circ\text{C}$ 以下の範囲とすることが好ましく、 $300^\circ\text{C}$ 以上 $500^\circ\text{C}$ 以下の範囲とすることがより好ましい。熱処理温度が $250^\circ\text{C}$ 未満では、酢酸スズを完全に熱分解させてスズ化合物を形成させることができないので好ましくなく、熱処理温度が $800^\circ\text{C}$ を越えると、非晶質な $\text{SnO}_2$ 及び $\text{SnO}$ を含まなくなるので好ましくない。なお、酢酸スズ以外の脂肪酸金属塩を用いる場合の熱処理温度は、脂肪酸金属塩毎に適宜に設定される。

【0039】また上記の熱処理は、不活性ガス雰囲気中、若しくは真空雰囲気中に行うことが好ましい。このようにして、炭素材料と、非晶質な $\text{SnO}_2$ 及び／または $\text{SnO}$ を含む金属化合物とからなる造粒体が得られる。

【0040】上記のリチウム二次電池用の負極材料は、炭素材料と、非晶質な $\text{SnO}_2$ 及び／または $\text{SnO}$ を少なくとも含むスズ化合物とから形成された造粒体により構成されるので、スズ化合物の長所と炭素材料の長所を併せ持った負極材料を構成できる。即ち、スズ化合物により高い充放電容量が得られると同時に、炭素材料により高い充放電効率や高いサイクル特性や平坦な放電カーブといった優れた特性が得られる。また、スズ化合物と炭素材料を含む造粒体を形成することにより負極材料が構成されるので、この負極材料を集電体に高密度に塗布しても電解液の浸透性が損なわれることがなく、充放電反応を円滑に進行させることができる。特に、造粒体の形状を略球状とすれば、より高密度に集電体に塗布することができる。

【0041】また、上記のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法は、水溶性の脂肪酸金属塩を用い、炭素材料に脂肪酸金属塩の水溶液を添加しつつ造粒するので、脂肪酸金属塩を造流体の内部にも含ませることができ、均一な組成の負極材料を製造できる。

【0042】

【実施例】  
【実施例1の負極材料の製造】酢酸スズ6gを純水5mlに溶解して酢酸スズ水溶液を調製した。次にこの酢酸スズ水溶液を平均粒径 $8\mu\text{m}$ の天然黒鉛30gに添加して均一になるように混合した後、この混合物を表面融合装置に投入した。表面融合装置は、有底円筒状の混合容器と、この混合容器の内部に回転自在に設けられ、混合容器の内周側壁面に対して僅かな間隔を隔てて相対移動するインナーピースを具備してなるもので、

混合物を混合容器に入れてインナーピースを回転させることで、混合物に強いせん断力を加えつつ造粒することができるものである。混合物を表面融合装置に投入した後、インナーピースを $2500\text{rpm}$ で30分間回転させて造粒前駆体を形成した。そしてこの造粒前駆体を、窒素雰囲気中にて $350^\circ\text{C}$ 、10時間の条件で熱処理して酢酸スズを熱分解した。このようにして実施例1の負極材料を製造した。

【0043】  
【実施例2の負極材料の製造】酢酸スズ50gを純水300gに溶解して酢酸スズ水溶液を調製した。そして、平均粒径 $15\mu\text{m}$ の天然黒鉛250gをジェットミル組み込み式転動流動層造粒装置の回転羽付きの造粒容器に投入し、この天然黒鉛に酢酸スズ水溶液を吹き付けつつ $500\text{rpm}$ の回転速度で30分間程度回転羽を回転させて天然黒鉛を造粒することにより造粒前駆体を得た。次にこの造粒前駆体を、真空雰囲気中にて $400^\circ\text{C}$ 、10時間の条件で熱処理して酢酸スズを熱分解した。このようにして実施例2の負極材料を製造した。

【0044】  
【実施例3の負極材料の製造】酢酸スズ45gを純水30gに溶解して酢酸スズ水溶液を調製した。そして、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の天然黒鉛150gを転動流動層造粒装置の回転羽付きの造粒容器に投入し、 $700\text{rpm}$ の回転速度で回転羽を回転させつつ、酢酸スズ水溶液を徐々に投入した。酢酸スズ水溶液を完全に投入した後、回転羽を $2200\text{rpm}$ で5分間回転させて混合物を造粒し、 $80^\circ\text{C}$ で20分間乾燥して造粒前駆体を得た。この造粒前駆体を、真空雰囲気中にて $350^\circ\text{C}$ 、4時間の条件で熱処理して酢酸スズを熱分解した。このようにして実施例3の負極材料を製造した。

【0045】  
【比較例1の負極材料】平均粒径 $18\mu\text{m}$ の天然黒鉛を比較例1の負極材料とした。

【0046】  
【充放電試験用のテストセルの作成】実施例1、2、3及び比較例1の各々の負極材料に、ポリフッ化ビニリデンを混合し、更にN-メチルピロリドンを加えてスラリー液とした。このスラリー液を、ドクターブレード法により厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、真空雰囲気中で $100^\circ\text{C}$ 、24時間乾燥させてN-メチルピロリドンを揮発させた。このようにして、厚さ $120\mu\text{m}$ の負極合材を銅箔上に積層した。なお、負極合材中のポリフッ化ビニリデンの含有量は10重量%であった。そして、負極合材を積層させた銅箔を直径13mmの円形に打ち抜いて負極電極とした。

【0047】この負極電極を作用極とし、円形に打ち抜いた金属リチウム箔を対極とし、作用極と対極との間に多孔質ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを挿入し、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)とエチレンカーボネート(EC)の混合溶媒(PC:DEC:EC=1:1:1)に $\text{LiPF}_6$ が1(モル/L)の濃度となるように

溶解させたものを用いて、コイン型のテストセルを作成した。

【0048】そして、充放電電流密度を0.2Cとし、充電終止電圧を0V(Li/Li<sup>+</sup>)、放電終止電圧を2.0V(Li/Li<sup>+</sup>)として充放電試験を行った。

【0049】図2に実施例1の負極材料のX線回折の測定結果を示し、図3に実施例2の負極材料のX線回折の測定結果を示す。また図4に実施例3の負極材料の電子顕微鏡写真を示し、図5には図4の拡大写真を示す。また図6に実施例1及び比較例1の負極材料を用いたテストセルの1サイクル目の充放電試験結果を示し、図7に実施例2の負極材料を用いたテストセルの1サイクル目の充放電試験結果を示し、図8には実施例3の負極材料を用いたテストセルの1サイクル目の充放電試験結果を示す。更に表1には各負極材料のかさ密度、タップ密度、1サイクル目における充電容量及び放電容量を示す。

【0050】[負極材料の物性評価] 図2及び図3に示すように、実施例1及び実施例2の負極材料には、黒鉛の回折ピークの他に、SnO<sub>2</sub>及びSnOの回折ピークが認められる。そしてこれらのSnO<sub>2</sub>及びSnOの回折ピークはブロードなピークとなっており、非晶質な状態であることが確認される。また、実施例1～3の負極材料についてエネルギー分散型X線分析により元素分析

を行ったところ、いずれもSnのエネルギーピークが確認された。以上のことから、実施例1～3の負極材料には、非晶質なSnO<sub>2</sub>及びSnOが含まれていると考えられる。

【0051】次に表1に示すように、実施例1～3の負極材料は、比較例1の負極材料よりもかさ密度及びタップ密度が大きくなっており、特に実施例1～3のタップ密度は比較例1の2倍程度になっている。また図4及び図5に示すように、実施例3の負極材料は、鱗片状の黒鉛粉末が造粒されて造粒体を構成していることがわかる。図4及び図5において、塊状の造粒体の表面に見えるうろこ状の薄片が1つの黒鉛粒子である。このように実施例1～3の負極材料は、黒鉛粉末を造粒して塊状に造粒しているので、かさ密度及びタップ密度が比較例1の負極材料よりも大きくなったものと考えられる。

【0052】[充放電試験結果] また表1に示すように、実施例1～3の負極材料の充電容量及び放電容量は、比較例1の負極材料の充電容量及び放電容量よりも高くなっていることがわかる。特に、実施例3の負極材料の放電容量は468mAh/gとなり、比較例1よりも100mAh/g以上高く、極めて高い放電容量を示すことがわかる。

【0053】

【表1】

	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	タップ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	充電容量 (mA/h)	放電容量 (mA/h)
実施例1	0.528	0.960	583	447
実施例2	0.328	0.620	519	423
実施例3	0.626	1.024	560	468
比較例1	0.245	0.570	426	365

【0054】また、図6～図8を比較すると、比較例1の負極材料(図6)の放電曲線が放電末期において急激な電圧変化を示しているのに対し、実施例1～3の負極材料(図6、図7、図8)の放電曲線は、放電末期においても比較的ゆるやかな電圧変化を示している。SnO<sub>2</sub>及びSnOに吸蔵されていたリチウムの放出反応時の電圧変化はゆるやかになることが従来一般に知られていることから、実施例1～3の負極材料の放電末期においては、主としてSnO<sub>2</sub>及びSnOに吸蔵されていたリチウムの放出反応が起きているものと考えられる。

【0055】このように実施例1～3の負極材料は、放電末期における電圧変化が比較的緩やかであるので、電圧変化を逐次検出することにより充電容量の残量を比較的早い段階から検知することができる。従って、従来は困難であった黒鉛系材料を負極活物質とするリチウム二次電池の充電容量の残量表示が可能になるという格別な効果を得ることができる。

【0056】本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば実施形態では円筒型のリチウム二次電池について説明したが、本発明はこれに限られず、角形、コイン型、シート型の電池に適用してもよい。

【0057】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、炭素材料と非晶質な金属化合物とを含む造粒体よりなるので、放電カーブが平坦でサイクル特性が良好な炭素材料の長所と、充電容量が高い金属化合物の長所を併せ持つことができる。また、本発明負極材料は、炭素材料と金属化合物とを含む造粒体よりなるので、タップ密度が大きくなって電解液の浸透性を損なわずに集電体に高密度に塗布でき、充放電反応を円滑に進行させることができる。特に、造粒体の形状を略球状とすれば、より高密度に集電体に塗布



することができ、充放電容量の大きなリチウム二次電池を構成することができる。

【0058】金属化合物が、造粒体の表面のみならず、造粒体の内部に含まれているので、負極材料の充放電容量をより大きくすることができる。また、造粒体の平均粒径を6～40 $\mu$ mの範囲にすることにより、負極材料のタップ密度をより大きくできる。

【0059】また、前記金属化合物は、Sn、Ag、Fe、Pd、Pb、Al、Si、In、Ni、Cu、Co、Zn、Cdのうちの1種または2種以上の金属を含んでなるので、負極材料の充放電容量を大きくすることができる。特に、前記金属化合物が、充放電容量が極めて高い $\text{SnO}_2$ 及び／または $\text{SnO}$ を含むものであると、負極材料の充放電容量をより高くすることができる。

【0060】更に、本発明のリチウム二次電池は、上記の負極材料を具備しており、この負極材料の放電末期においては、主として $\text{SnO}_2$ 及び／または $\text{SnO}$ に吸蔵されていたリチウムの放出反応が起こり、放電末期における電圧変化が比較的緩やかになるので、電圧変化を逐次検出することにより充電容量の残量を比較的早い段階から検出することができる。従って、従来は困難であった黒鉛系材料を負極活物質とするリチウム二次電池の充電容量の残量表示が可能になるという格別な効果が得られる。

【0061】本発明のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法によれば、水溶性の脂肪酸金属塩を用い、炭素材料に脂肪酸金属塩の水溶液を加えつつこれらを造粒し

て造粒前駆体とするので、脂肪酸金属塩を造粒前駆体の表面のみならず内部にまで含ませることができ、均一な組成の負極材料を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態であるリチウム二次電池の一例を示す斜視図である。

【図2】 実施例1の負極材料のX線回折の測定結果を示す図である。

【図3】 実施例2の負極材料のX線回折の測定結果を示す図である。

【図4】 実施例3の負極材料の電子顕微鏡写真である。

【図5】 図4の拡大写真である。

【図6】 実施例1及び比較例1の負極材料を用いたテストセルの1サイクル目の充放電試験結果を示すグラフである。

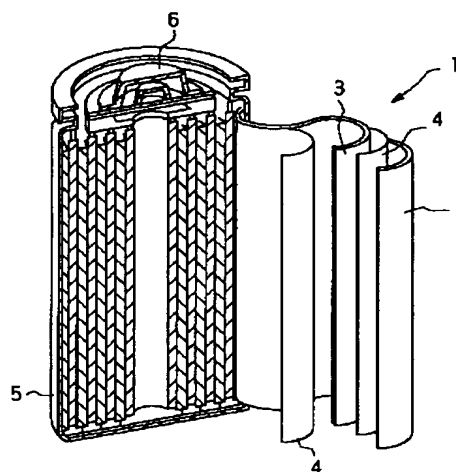
【図7】 実施例2の負極材料を用いたテストセルの1サイクル目の充放電試験結果を示すグラフである。

【図8】 比較例3の負極材料を用いたテストセルの1サイクル目の充放電試験結果を示すグラフである。

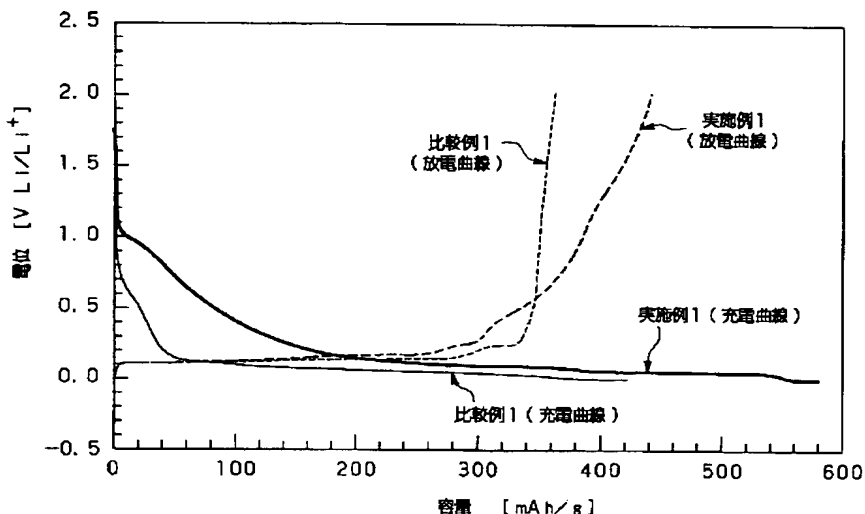
【符号の説明】

- 1 リチウム二次電池
- 2 負極電極（電極）
- 3 正極電極
- 4 セパレータ
- 5 電池容器
- 6 封口部材

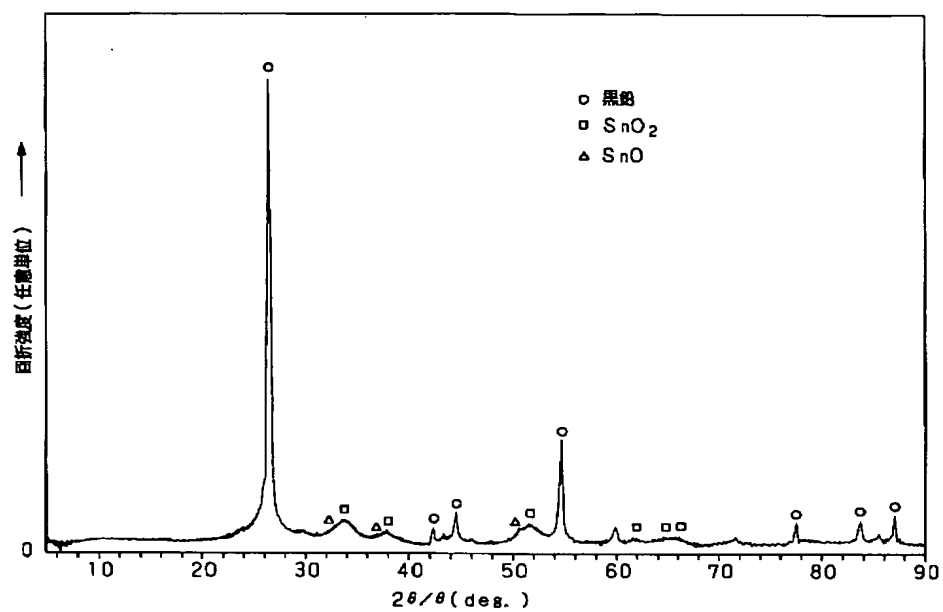
【図1】



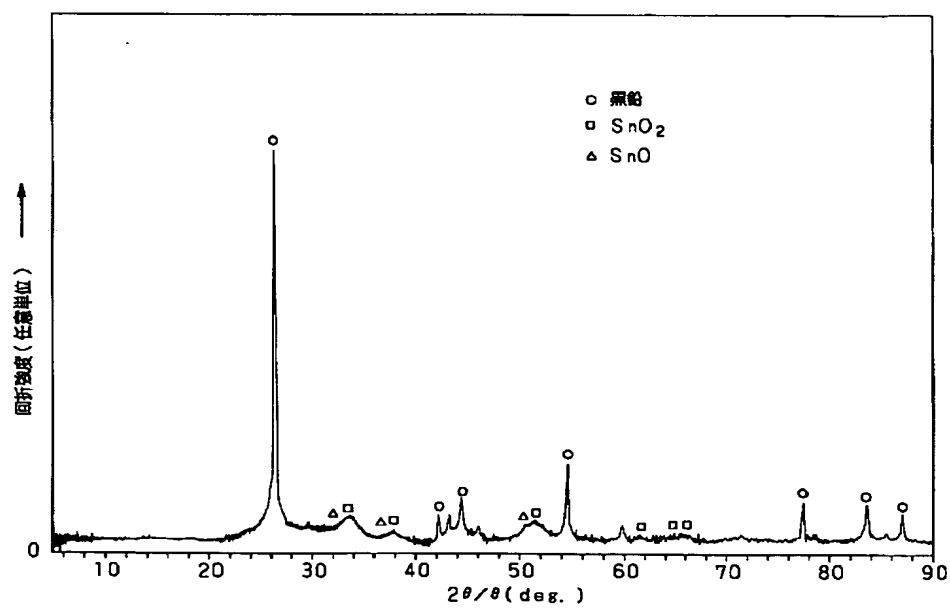
【図6】



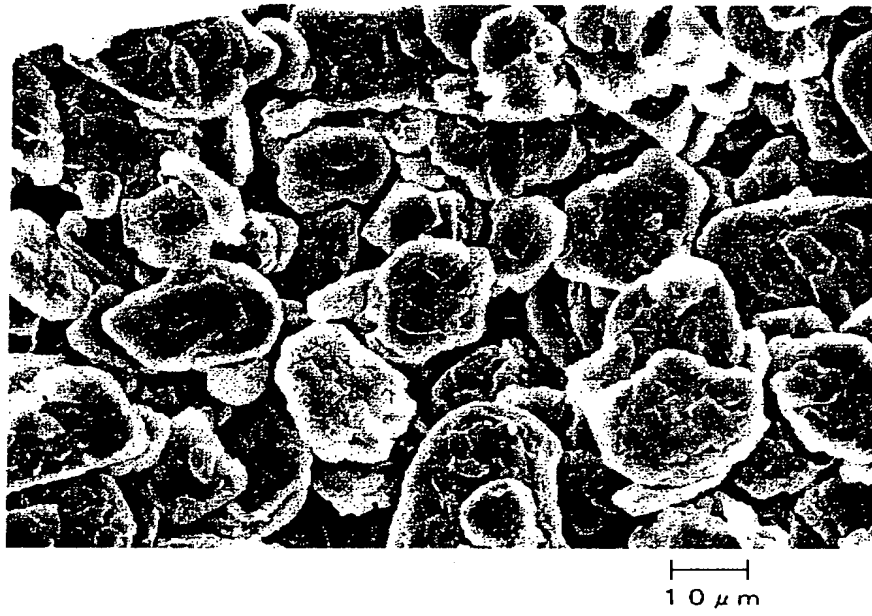
【図2】



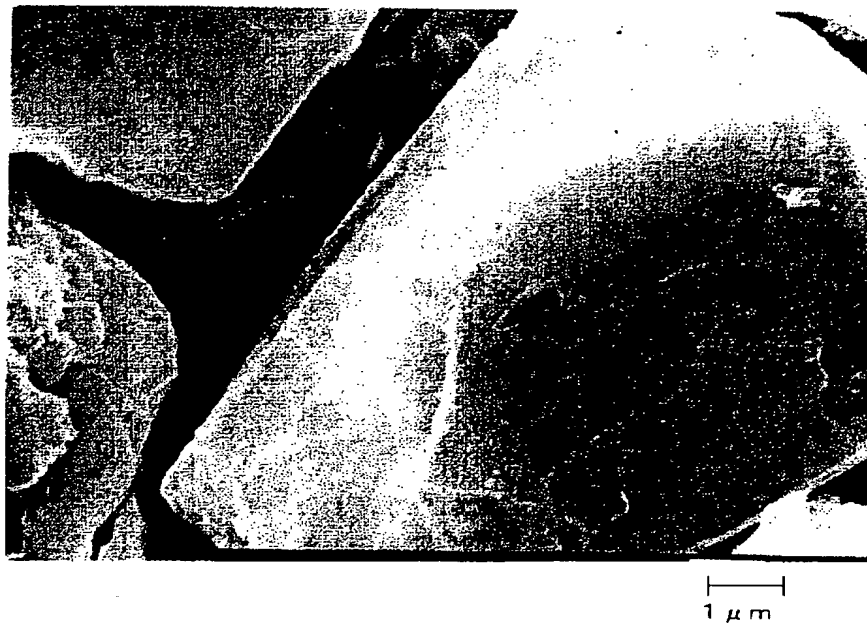
【図3】



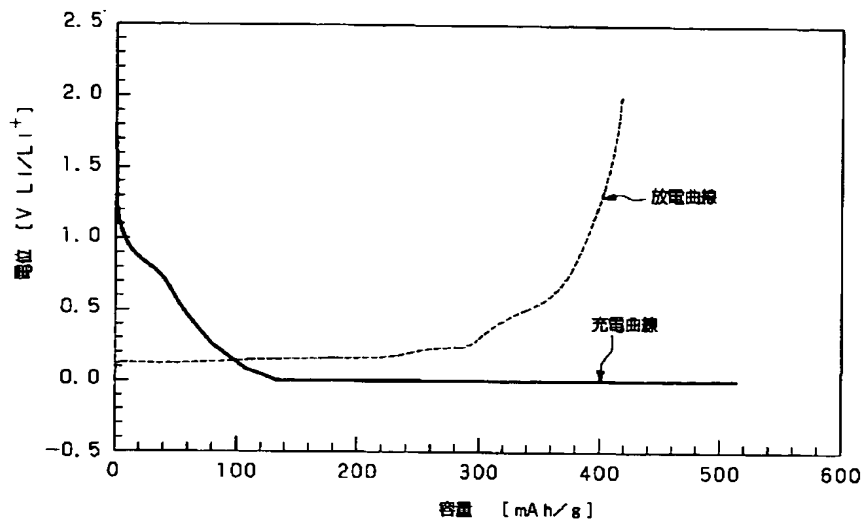
【図4】



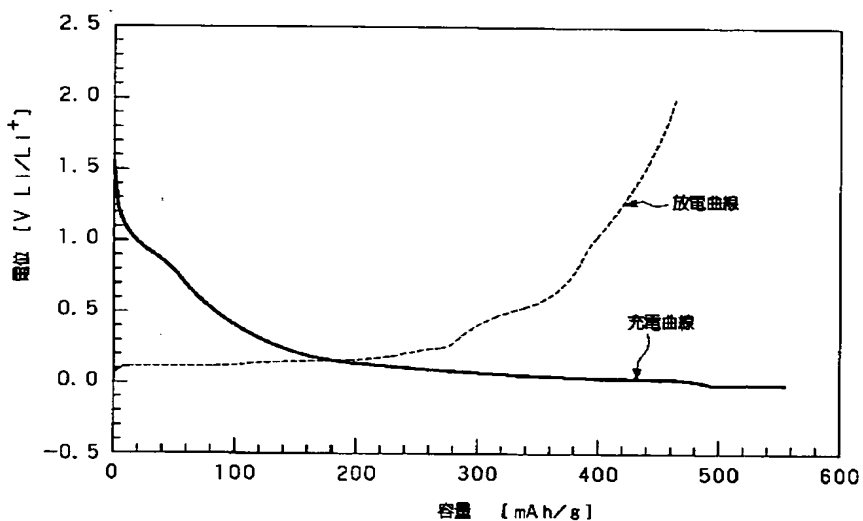
【図5】



【図7】



【図8】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年5月29日(2000.5.29)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】\

【発明の名称】 リチウム二次電池用の負極材料の製造方法

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素材料に脂肪酸金属塩を添加しつつこれらを造粒することにより、前記炭素材料と前記脂肪酸金属塩とからなる造粒前駆体を形成し、この造粒前駆体を熱処理して前記脂肪酸金属塩を非晶質な金属化合物とすることにより、前記炭素材料と前記金属化合物を含んでなる造粒体を得ることを特徴とするリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項2】 炭素材料に脂肪酸金属塩の水溶液を添加しつつこれらを造粒することにより、前記造粒前駆体を

形成することを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項3】 前記炭素材料の平均粒径が $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であり、前記造粒体の平均粒径が $6 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項4】 前記脂肪酸金属塩は、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ のうちの1種または2種以上の金属を含むものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項5】 前記脂肪酸金属塩が酢酸スズであることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項6】 前記金属化合物は、少なくとも $\text{SnO}_2$ または $\text{SnO}$ のいずれか一方または両方を含んでなることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【請求項7】 前記熱処理の熱処理温度が、 $250^\circ\text{C}$ 以上 $800^\circ\text{C}$ 以下の範囲であることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】削除

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】削除

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】削除

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】削除

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】削除

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】削除

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】削除

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。本発明のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法は、炭素材料に脂肪酸金属塩を添加しつつこれらを造粒することにより、前記炭素材料と前記脂肪酸金属塩とからなる造粒前駆体を形成し、この造粒前駆体を熱処理して前記脂肪酸金属塩を非晶質な金属化合物とすることにより、前記炭素材料と前記金属化合物を含んでなる造粒体を得ることを特徴とする。特に、炭素材料に脂肪酸金属塩の水溶液を添加しつつこれらを造粒することにより、前記造粒前駆体を形成することが好ましい。また、前記造粒前駆体を形成する際に、結着材を混合して前記造粒前駆体を形成してもよい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】

【表1】

	かさ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	タップ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	充電容量 ( $\text{mAh}/\text{g}$ )	放電容量 ( $\text{mAh}/\text{g}$ )
実施例1	0.528	0.960	583	447
実施例2	0.328	0.620	519	423
実施例3	0.626	1.024	560	468
比較例1	0.245	0.570	426	365

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】削除

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058  
【補正方法】削除  
【手続補正14】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0059  
【補正方法】削除  
【手続補正15】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0060  
【補正方法】削除  
【手続補正16】  
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【0061】  
【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明のリチウム二次電池用の負極材料の製造方法によれば、水溶性の脂肪酸金属塩を用い、炭素材料に脂肪酸金属塩の水溶液を加えつつこれらを造粒して造粒前駆体とするので、脂肪酸金属塩を造粒前駆体の表面のみならず内部にまで含ませることができ、均一な組成の負極材料を製造できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 尹 相榮  
大韓民国天安市聖域洞山24-1 三星電管  
株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 AA04 BA01 BA03  
BB02 BB05 BB07 BC00 BC01  
BC05 BD01 BD02  
5H014 AA02 BB01 BB04 BB06 BB08  
CC01 EE01 EE08 EE10